

1a

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04004247 A

(43) Date of publication of application: 08.01.92

(51) Int. Cl.

C08L 35/00
C08F 8/14
C08F210/00
C08F212/08
C08F222/06
C08F222/06
C08F222/20
C08L 35/02

(21) Application number: 02106128

(22) Date of filing: 20.04.90

(71) Applicant: KURARAY CO LTD

(72) Inventor:
NOZAWA HIROSHI
HIRASHIMA MASAO
KAWAME TOSHIMITSU

(54) RAW MATERIAL FOR WATER-ABSORBING RESIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a raw material for a water-absorbing resin, consisting of an anionic water-soluble thermoplastic resin composed of a specific structural unit and suitable for dehydration filter, sealing material for water-stopping use, etc.

CONSTITUTION: The objective resin raw material is a maleic anhydride copolymer produced by esterifying (A) a copolymer produced by the copolymerization of an α -olefin or styrene to maleic anhydride using a radical polymerization catalyst with (B) a polyoxyalkylene glycol monoether. The maleic anhydride copolymer is composed of a structural unit (I) originated from α -olefin or styrene, a structural unit (II) originated from maleic anhydride and a structural unit (III) expressed by formula [R is 1-10C alkyl; A is (phenyl-substituted) 2-4C vicalkylene; n is ≥ 1] at molar ratios I/(II+III) of (1-3)/1 and II/III of $\leq 5/95$.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japlo



BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 平4-4247

⑤ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成4年(1992)1月8日
C 08 L 35/00	L H S	7242-4 J	
C 08 F 8/14	M G L	8016-4 J	
210/00	M J R	9053-4 J	
212/08	M J W	7211-4 J	
222/06	M L Q	7242-4 J	
	M L R	7242-4 J	
222/20	M M L	7242-4 J	
C 08 L 35/02	L J B	7242-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 吸水性樹脂用素材

⑯ 特 願 平2-106128

⑰ 出 願 平2(1990)4月20日

⑱ 発 明 者 野 澤 弘 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内
 ⑱ 発 明 者 平 島 征 夫 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内
 ⑱ 発 明 者 河 目 敏 充 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

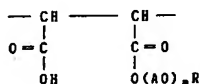
吸水性樹脂用素材

2. 特許請求の範囲

 α -オレフィン又はスチレンに基づく構造単位

〔Ⅰ〕、無水マレイン酸に基づく構造単位〔Ⅱ〕

および一般式



(式中、Rは炭素数1～10のアルキル基であり、Aはフェニル基が置換していてもよい炭素数2～4のvic-アルキレン基であって、各〔 〕中のAは同一であっても異なってもよく、nは1以上の整数である)で表される構造単位〔Ⅲ〕から構成される無水マレイン酸共重合体からなる吸水性樹脂用素材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な吸水性樹脂用素材に関する。

(従来の技術)

近年、自重の数10倍から数100倍もの蒸留水を吸収しうる高吸水性樹脂が開発され、水と接触して短時間に極めて多量の水を吸収する性質を生かして生理用品やオムツ等の衛材、土壌改良剤などの用途に用いられている。

このような高分子材料としてはポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール・ポリアクリル酸ソーダブロック共重合物、デンプンまたはセルロース・ポリアクリロニトリルグラフト共重合物の加水分解物、デンプン・ポリアクリル酸ソーダグラフト共重合体、ポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロースなどの天然又は合成高分子が使用されているが、ポリエチレンオキシド及び低ケン化度のポリビニルアルコールを除けばいずれも熱可塑性を有しないため熔融成形が不可能であり、水溶液からのキャストフィルム以外は粉末又は顆粒状の形でしか吸水性樹脂が得られない。また熱可塑性のポリエチレ

ンオキシド、低ケン化度のポリビニルアルコールは非イオン性ゆえに充分な吸水性を有しないという欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

上記のような吸水性樹脂の現状に鑑み、本発明の目的は、熱可塑性を有するアニオン性の水溶性樹脂を吸水性樹脂の素材として提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明によれば上記目的は、 α -オレフィン又はスチレンに基づく構造単位(I)、無水マレイン酸に基づく構造単位(II)および一般式



(式中、Rは炭素数1~10のアルキル基であり、Aはフェニル基が置換していてもよい炭素数2~4のvic-アルキレン基であって、各()中のAは同一であっても異なってもよく、nは1

る)

で表わされるポリオキシアルキレングリコールモノエーテルとをエステル化反応させることにより製造することができる。かかる共重合に際して使用されるラジカル重合触媒としては、キヌメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどの有機過酸化物、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α 、 α' -アゾ- α -エチルブチロニトリル、 α 、 α' -アゾ- α -メチルバレロニトリルなどのアゾ化合物が通常挙げられる。重合はラジカル重合を禁止しない溶媒例えばアセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、クロロホルムなどを使用して、溶液重合もしくは沈澱重合の方法で行われるが、場合により溶媒を用いない塊状重合で行なうことも可能である。重合温度は特に限定されないが通常0~200℃の範囲であり、重合時間も通常1~50時間の範囲である。重合終了液からの生成共重合体の分離は、

以上の整数である)で表される構造単位(III)から構成される無水マレイン酸共重合体を吸水性樹脂用素材に用いることで達成される。

本発明において使用される無水マレイン酸共重合体の構造単位(I)を構成する α -オレフィンとは、1位に二重結合を有する直鎖状または分岐状のオレフィンを意味し、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレン等の炭素数2~12、好ましくは2~8の α -オレフィンが包含される。これらの α -オレフィンは単独または2種以上組み合わせ用いられる。

本発明において無水マレイン酸共重合体は、 α -オレフィン又はスチレンと無水マレイン酸とをラジカル触媒を用いて共重合させ、これにより得られる共重合体と一般式(I)



(式中、R、Aおよびnは前記定義のとおりであ

沈澱重合の場合は沈澱ポリマーを濾過脱液後乾燥することにより、また溶液重合の場合は溶媒を追い出し乾燥することにより行われる。

共重合反応に用いられる無水マレイン酸にはマレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル、クロルマレイン酸、シトラコン酸等の無水マレイン酸誘導体が多少含まれていてもよい。これらの誘導体の含有量は特に制限はないが、通常80%(w/w)までである。

エステル化反応に際して使用される一般式(I)のポリオキシアルキレングリコールモノエーテルは、炭素数1~10のアルカノールに、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ピリジン、ピコリン、2-メチルイミダゾールなどの塩基性触媒または三フッ化硼素、四塩化スズなどの酸触媒の存在下、フェニル基が置換していてもよい炭素数2~10のvic-アルキレンオキシドを付加反応させて得られる。さらには、炭素数1~10のアルカノールとLi、K、Na、Ba、Zn、Al、SnまたはFe

とのアルコラートを開始剤として、炭素数2～10のvic-アルキレンオキシドを重合させることによってポリオキシアルキレングリコールモノエーテルが得られる。

本発明で用いられる炭素数1～10のアルカノールの例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール等があり、フェニル基が置換していてもよい炭素数2～10のvic-アルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、スチレンオキシド等があげられる。

アルコールへのアルキレンオキシドの付加反応はほぼ化学量論的に進行し、加えたアルキレンオキシドのアルコールに対するモル比を平均付加モル数とするポリオキシアルキレングリコールモノエーテルが得られる。上記一般式(1)中のnについて厳密な意味での上限はないが、大きすぎるとアルキレンオキシドの付加反応に時間がかかり、さらに得られたポリオキシアルキレングリコール

モノエーテルと共重合体とのエステル反応も遅くなるので、約100以下の整数であるのがよく、さらに好ましくは約50以下の整数である。

触媒の使用量はアルカノールに対し、0.1～5重量%が適当である。溶媒は通常不要であるが、活性水を有さない溶媒、例えばアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等で希釈してもよい。

反応は通常30～150℃で1～30時間行うのが適当である。

反応後、反応液中に未反応のアルキレンオキシドが残っていない場合は、ポリオキシアルキレングリコールモノエーテルを含む反応液をそのままエステル化反応に用いることができ、また反応液中に未反応のアルキレンオキシドが残っている場合は、蒸留により該アルキレンオキシドを除去したのち使用するのが望ましい。

本発明において無水マレイン酸共重合体は、 α -オレフィン又はスチレンと無水マレイン酸との共重合体に一般式(1)のポリオキシアルキレングリコールモノエーテルをエステル化反応で付加

させることにより得られる。エステル化の条件としては必要により有機溶媒で希釈したポリオキシアルキレングリコールモノエーテル中に無水マレイン酸共重合体とエステル化触媒を仕込み、加熱攪拌する方法が好ましい。

なお、本発明にいうエステル化は半エステル化である。

エステル化触媒としては、ギ酸やp-トルエンスルホン酸のような酸触媒または第三級アミン、ビリジン、イミダゾール系化合物等の塩基性触媒が適当である。エステル化触媒の使用量は α -オレフィン又はスチレンと無水マレイン酸との共重合体に対し、酸触媒の場合0.1～3重量%、塩基性触媒の場合0.1～5重量%が適当である。使用する場合の溶媒としては原料化合物系及び生成化合物の両方を溶解する溶媒、例えばジメチルホルムアミド、アセトン、テトラヒドロフラン等が適当である。

反応温度は使用する共重合体やポリオキシアルキレングリコールモノエーテルの種類により異なるが、一般的には50～200℃で好ましい。反応時間は1～30時間が適当である。

エステル化反応終了後に未反応のポリオキシアルキレングリコールモノエーテル及び使用した場合の溶媒を蒸留除去して残渣として無水マレイン酸共重合体を得られる。

本発明を構成する無水マレイン酸共重合体の平均重合度は、低すぎると熔融粘度は低くなるが接着が充分でなくなり、一方高すぎると接着力は大くなるが熔融粘度が高くなりすぎるので、50～1000の間にあることが好ましい。かかる無水マレイン酸共重合体における構造単位(I)と構造単位(II)および(III)との割合(I)/[(II)+(III)]は、大きすぎると吸水性能が低下し、一方小さすぎると熱可塑性に乏しくなるのでモル比で1/1～3/1の範囲内が好ましい。また構造単位(II)と構造単位(III)との割合(II)/(III)も小さすぎると熱可塑性が乏しくなるので、モル比で5/95以上であることが好ましい。

特開平4-4247(4)

本発明で用いられる無水マレイン酸共重合体は、吸水性を付与するため分子中の酸無水物基を NaOH 、 NH_3 等のアルカリ物質と反応させて Na 塩、 NH_4 塩等に変性させる必要があり、さらに水不溶性とするために架橋剤を用いて3次元架橋させなければならない。酸無水物基を変性する方法として、(1)該共重合体を直接 NH_3 、ガスと接触させる、(2) NaOH のエタノール溶液に該共重合体を浸漬し、加熱攪拌してケン化を行う、(3) NaOH または NH_3 、水に該共重合体を投入、加熱溶解後蒸発乾固する、等があり、状況により選択される。

前記目的に用いられる架橋剤は、酸無水物基またはカルボキシル基と交差結合しうる多官能性化合物であればよく、具体的には多価エポキシ化合物、多価アミン、多価アルコール等があげられる。架橋反応は、上記多官能性化合物を共重合体もしくは該共重合体の Na 塩、 NH_4 塩等の変性物に混合後、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で1～数時間熱処理することで達成される。架橋剤の添加量は、少なすぎると架橋が充分でなく、吸水状態でのゲル強度が極

端に弱くなったり、樹脂の一部が水へ溶解したりするので好ましくなく、一方多すぎると架橋密度が大きくなりすぎて十分な吸水性能が得られないので、共重合体もしくは共重合体の変性物に対し0.1～10重量%の量であるのが好ましい。

本発明を実施するにあたり無水マレイン酸共重合体のアルカリ物質による変性度すなわち中和度は1.0～70%の範囲にあることが重要である。すなわち、中和度が10%より小さいと、得られる吸水性樹脂の吸水倍率が小さくなりすぎるし、一方70%を越えると該共重合体変性物の熱可塑性が極端に低下するので本発明の目的にそぐわない。

本発明の素材を用いて吸水性樹脂を製造する場合、該共重合体のアルカリ物質による変性を行った後に架橋剤を加えて熱処理してもよいし、その逆に架橋剤を加えて熱処理した後に、(1) NH_3 、ガスと接触させる、(2) NaOH のエタノール溶液に浸漬してケン化を行う、等の方法でアルカリ物質による変性を行うこともできる。さらに本発明の素材を

用いて吸水性物質を製造するに際し、他の熱可塑性樹脂、顔料、染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、香料、消臭剤等を含有させることも可能である。

本発明の吸水性樹脂素材は、熱可塑性を利用して各種の形状に成形可能なので、用途に応じてフィルム状、塊状、繊維状の吸水性樹脂が容易に得られ、脱水フィルター、止水用のシール材、パッキング材、結露防止材等の用途に好適である。

以下実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらによって何ら限定されるものではない。

実施例1

1,2-オートクレブにエタノール46.1gと2-メチルイミダゾール0.5gを仕込み、窒素置換後 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ でエチレンオキシド44.0gを徐々に圧入して10時間付加反応を行い、エチレンオキシドの平均付加モル数が9のポリオキシエチレングリコールモノエーテルを得た。

次に得られたポリオキシエチレングリコールモノ

ノエチルエーテル29.2g、重量平均分子量15万のイソブチレン-無水マレイン酸共重合体(共重合組成モル比、イソブチレン:無水マレイン酸=1:1)30.8g、2-メチルイミダゾール0.50g、及びジメチルホルムアミド15.0gを選液冷却器を備えた三つ口フラスコに仕込み、 N_2 下 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ で10時間加熱攪拌してエステル化反応を行った。反応終了液中の未反応ポリオキシエチレングリコールの量(GPCによる定量分析)から計算してポリオキシエチレングリコールモノエーテルの反応率は74%であった。

反応終了液を 150°C で真空乾燥してDMF及び未反応のポリオキシエチレングリコールモノエチルエーテルを除去し、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体のポリオキシエチレングリコールモノエチルエーテルによる部分エステル化物52.1gを得た。

次にこうして得られた部分エステル化物に分子量1200のポリエチレンジイミンを該部分エステル化物に対し0.6wt%添加してブラベンダーで

150℃で混練してコンパウンドを得た。このコンパウンドを150℃×50kg/cm²の条件で5分間ヒートプレスし、厚み1mmのシートを作成した。

得られたシートを180℃×1hr熱処理して3次元架橋を行った後1cm×4cmの短冊状に切ったもの35.0g(0.10モル)と水酸化ナトリウム4.0g(0.10モル)、エタノール200gをオートクレーブに仕込み、80℃で6時間攪拌後、脱液乾燥して短冊状の吸水性樹脂を得た。この短冊状の吸水性樹脂を常温の蒸留水中に1時間浸漬して吸水倍率を測定したところ140倍であった。

実施例2

実施例1で得られた平均付加モル数が9のポリオキシエチレングリコールモノエチルエーテル31.2g、重量平均分子量8万のイソブチレン-無水マレイン酸-N-フェニルマレイミド共重合体(共重合組成モル比、イソブチレン:無水マレイン酸:N-フェニルマレイミド=1:0.9:0.1)35.2g、ビリジン0.60g及びアセトン

%加えて150℃で混練し、コンパウンドを得た。

このコンパウンドを200℃×50kg/cm²の条件で5分間ヒートプレスして厚さ2mmのシートを作成した。得られたシートを180℃×2時間熱処理して架橋反応を行った。

得られた吸水性シートを蒸留水での吸水倍率は32倍であった。

実施例3

1ℓオートクレーブにメタノール11.2gとナトリウムメチラート0.20gおよびトルエン100gを仕込み、窒素置換後120~150℃でエチレンオキシド69.67gを徐々に仕込み10時間反応を行った。反応終了後内容物を取り出し、減圧乾燥して溶媒のトルエンを除去してエチレンオキシドの平均付加モル数が45のポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルを得た。

次に、得られたポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル30.6g、重量平均分子量12万のイソブチレン-スチレン-無水マレイン

150gを1ℓオートクレーブに仕込み、N₂置換後100℃で6時間攪拌加熱してエステル化反応を行った。

反応終了液中の未反応ポリオキシエチレングリコールの量(GPCによる定量分析)から計算して、ポリオキシエチレングリコールモノエチルエーテルの反応率は32%であった。反応終了液を150℃で真空乾燥してアセトン及び未反応のポリオキシエチレングリコールモノエチルエーテルを除去し、イソブチレン-無水マレイン-N-フェニルマレイミド共重合体のポリオキシエチレングリコールモノエチルエーテルによる部分エステル化物45.0gを得た。

次にこうして得られた部分エステル化物の粉砕物40gに水酸化ナトリウム4.0g、エタノール200gを加えてオートクレーブに仕込み、80℃で6時間攪拌して該部分エステル化物のNa酸性(中和度0.3)を行い、脱液乾燥して該部分エステル化物のNa塩粉末を得た。

該Na塩粉末にテトラエチレンペンタミンを2wt

酸共重合体(共重合組成モル比、イソブチレン:スチレン:無水マレイン酸=0.8:0.2:1)32.6g、2-メチルイミダゾール1.0g及びアセトン35.0gを1ℓオートクレーブに仕込みN₂置換後、130℃で6時間攪拌加熱してエステル化反応を行った。反応終了液中の未反応ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルの量(GPCによる定量分析)から計算してポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルの反応率は22%であった。

反応終了液を大量の水に投入してポリマーを沈澱させて、未反応のポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル及びアセトンを除去し、100℃で減圧乾燥してイソブチレン-スチレン-無水マレイン酸共重合体のポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルによる部分エステル化物38.8gを得た。得られた部分エステル化物を用いて、実施例2と同様の方法でエタノール希性中でNa酸性(中和度0.4)を行い、脱液乾燥して該部分エステル化物のNa塩粉末を得た。該共

重合体にグリセリンを2wt%加えて130℃で混練し、コンパウンドを得た。

このコンパウンドを $200 \times 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件で5分間ヒートプレスして厚さ1mmのシートを作成した。得られたシートを160℃×2時間熱処理して架橋反応を行った。

こうして得られた吸水性シートの蒸留水での吸水倍率は3.2倍であった。

実施例4

実施例3で得られたイソブチレン-スチレン-無水マレイン酸共重合体のポリオキシエチレングリコールモノエチルエステルによる部分エステル化物のNa変性物100重量部にオットメルト型ポリビニルアルコール(ケン化度60%、重合度450)50重量部を加え、ブラベンダーで130℃で混練りしてコンパウンドを得た。このコンパウンドを $180 \text{℃} \times 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件で5分間ヒートプレスして厚さ2mmのシートを作成した。

得られたシートを150℃で2時間加熱処理して架橋反応を行った。

こうして得られた吸水性シートの蒸留水での吸水倍率は6倍であった。

(発明の効果)

本発明により、熱可塑性を有するアニオン性の水溶性樹脂からなる新規な吸水性樹脂用素材が提供される。

特許出願人 株式会社クラレ
代理人 弁理士 本多 堅

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.